

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA  
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ  
KATEDRA CHEMIE

# Hydrometalurgická separace zinku ze železité sraženiny

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Lucie Spáčilová

Vedoucí práce: Prof. Ing. Kamil Wichterle, DrSc

2011

VŠB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA  
FACULTY OF METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

# Hydrometallurgical separation of zinc from iron precipitate

THESIS

Author: Lucie Spacilova

Supervisor: Prof. Ing. Kamil Wichterle, DrSc

2011

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Lucie Spáčilová**  
Studijní program: N3909 Procesní inženýrství  
Studijní obor: 2807T004 Chemické inženýrství  
Téma: **Hydrometalurgická separace zinku ze železité sraženiny**  
**Hydrometallurgical separation of zinc from iron precipitate**

Zásady pro vypracování:

### Osnova

- Úvod do hydrometalurgie (zpracování a separace kovových směsí, koloidní systémy)
- Literární rešerše na zadané téma
- Experimentální práce se železitou sraženinou obsahující oxid zinečnatý
- Vyhodnocení experimentálních dat
- Zpracování výsledku prostředky MS do publikovatelné podoby

### Průběh

- Samostudium literatury (konzultace)
- Měřicí kampaň [leden-březen 2011, vyhodnocení dat]
- Konzultace po dobu sepisování [až do obhajoby dle dohody]

### Popis

Diplomant bude seznámen s teoretickými základy separace kovů hydrometalurgickou cestou. Diplomant provede rozsáhlou experimentální kampaň zaměřenou na odstranění zbytku oxidu zinečnatého v železité sraženině pomocí kyseliny chlorovodíkové.

Hlavními výsledky práce by měly být téměř dokonale čistá železitá sraženina pro další použití (např. jako pigment, vsázka do vysoké pece apod.) a zpětné použití chloridu zinečnatého na zbavování plechů rzi.

Diplomant získá zkušenosti s měřením na atomovém absorpčním spektrometru a bude veden k samostatné tvůrčí práci.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 33 (2001) 1- 22.
2. Cohen, B., Shipley, D.S., Tong, A.R., Casaroli, S.J.G., Petrie, J.G. Precipitation of iron from concentrated chloride solutions: Literature observation, challenges and preliminary experimental results. *Minerals Engineering* 18 (2005) 1344-1347.

3. Langová, Š., Leško, J., Matýsek, D. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid. *Hydrometallurgy* 95 (2009) 179-182.
4. Romeo, M., Rincón, J.M. Microstructural characterization of a goethite waste from zinc hydrometallurgical process. *Materials Letters* 31 (1997) 67-73.
5. Bartovská, L., Šišková, M. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, VŠCHT, Praha 1999.
6. Pouchlý, J. Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, skriptum VŠCHT, Praha 2001.
7. Csicsovszki, G., Kékesi, T., Török, T.I. Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques. *Hydrometallurgy* 77 (2005) 19-28.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Kamil Wichterle, DrSc.**

Datum zadání: 15. 11. 2010

Datum odevzdání: 30. 04. 2011



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
vedoucí katedry



prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.  
děkan fakulty

# Zásady pro vypracování diplomové práce

## I.

Diplomovou práci (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## II.

### Uspořádání diplomové práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 5. Obsah DP                  |
| 2. Zásady pro vypracování DP                 | 6. Textová část DP           |
| 3. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 7. Seznam použité literatury |
| 4. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 8. Přílohy                   |

ad 1) Titulním listem je originál zadání DP, který student obdrží na své oborové katedře.

ad 2) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za titulním listem.

ad 3) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. *V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.*

ad 4) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 5) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 6) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 8).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 7) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

- ad 8) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra .....*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

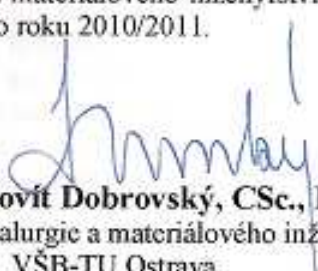
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON včetně abstraktu a klíčových slov v češtině a angličtině.

### IV.

Diplomová práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2010/2011.

Ostrava 30. 11. 2010

  
**Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.**  
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́доміі, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́доміі, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

**Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.**

V Ostravě .....

.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## ABSTRAKT

V práci byly studovány dvě metody protiproudého loužení zinku z železitých kalů (dekantace a filtrace). Použitý kal byl získán goethitovým srážením z roztoku chloridů z odpadních odzinkovacích lázní. Tento kal, obsahující zbytky  $\text{ZnO}$ , byl loužen v  $\text{HCl}$  a následně byl separován  $\text{ZnCl}_2$  danou metodou. Pro zjištění průběhu separačních metod, byly použity matematické modely, pomocí nichž bylo možné zjistit koncentraci  $\text{Zn}^{2+}$  ve výstupním roztoku v jednotlivých cyklech. Pro experiment bylo použito 10 g kalu 24 ml 0,75M  $\text{HCl}$  a 50 ml/25 ml promývací vody u filtrace/dekantace. Po provedení experimentů bylo zjištěno, že účinnost dekantace je oproti modelu (77%) nižší (66%) a koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$  ve výstupním roztoku je  $49,9 \text{ g.dm}^{-3}$ . Naopak účinnost filtrace byla téměř shodná s účinností vypočteného modelu, její hodnota je 99 % a koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$  ve výstupním roztoku byla  $44,7 \text{ g.dm}^{-3}$ . Výstupní koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$  závisí na objemu promývací vody, proto je u dekantace vyšší než u filtrace.

***Klíčová slova:*** protiproudé loužení; zinek; dekantace; filtrace



## ABSTRACT

This thesis deals with comparing two different methods of counter-current leaching of zinc from iron sludge (decantation and filtration). This sludge had been precipitated by chloride-goethite method from the waste de-zinc baths. Sludge containing residues of ZnO has been leached in HCl and straight after  $\text{ZnCl}_2$  were separated by this method. In order to accurately follow separation method processes we used mathematical models, which allowed us to detect a concentration of  $\text{Zn}^{2+}$  in the final (output) solution in each cycle. For this experiment 10g of sludge, 24ml of 0,75M HCl and 50ml/25ml of wash water were used during filtration/decantation. This experiment showed that the decantation efficiency was lower (66%) than the one by mathematical model (77%) and that the  $\text{Zn}^{2+}$  concentration in the final (output) solution was  $49,9 \text{ g.dm}^{-3}$ . Contrariwise the filtration efficiency appeared to be almost the same as calculated one. Literary, it was 99% and the  $\text{Zn}^{2+}$  concentration in the final (output) solution was  $44,7 \text{ g.dm}^{-3}$ . The final  $\text{Zn}^{2+}$  concentration depends on the amount of wash water used. The concentration obtained by decantation is higher than the one by filtration.

**Keywords:** *counter-current leaching; zinc; decantation; filtration*

## **Poděkování**

Na tomto místě bych chtěla poděkovat p. Prof. Ing. Kamilovi Wichterlemu, DrSc a Ing. Markovi Večeřovi, PhD. za jejich odborné rady a pomoc při zpracování této práce a dále bych chtěla poděkovat p. doc. Ing. Šárce Langové, CSc. za poskytnutý materiál. Tato práce vznikla v rámci projektu SP 2011/41.

## OBSAH

1. Úvod.....	13
<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>14</b>
2. Technologie pozinkování .....	14
2.1. Zpracování odzinkovací lázně .....	14
2.2. Složení odzinkovací lázně .....	16
2.3. Recyklovatelné materiály.....	16
2.3.1. Vlastnosti a využití $\text{ZnCl}_2$ .....	16
2.3.2. Železitá sraženina - kal .....	17
2.4. Vznik <i>Fe – kalů</i> .....	17
2.4.1. Goethitový proces .....	18
3. Cíl práce .....	19
3.1. Zadání.....	19
3.2. Požadavky na proces.....	19
4. Loužení Zn z Fe - kalů .....	20
4.1. Protiproudé loužení .....	21
4.1.1. Usazování - dekantace .....	23
4.1.2. Filtrace .....	24
<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>26</b>
5. Výsledky a diskuze .....	29
5.1. Vliv koncentrace HCl na pH roztoku .....	29
5.2. Rychlost sedimentace .....	30
5.3. Způsob přípravy suspenze .....	31
5.4. Rychlost filtrace .....	32
5.5. Čtyřstupňová protiproudá dekantace.....	33
5.6. Čtyřstupňová protiproudá filtrace .....	36
6. Závěr.....	38

7. Přílohy.....	40
7.1. Tabulky .....	40
7.2. Obrázky .....	42
8. Literatura .....	45
Použité symboly .....	46
Seznam obrázků .....	47
Seznam tabulek .....	48

# 1. Úvod

Již od samého počátku, kdy byla vynalezena ocel, bylo hlavním cílem udržet ji dlouhodobě použitelnou a zabránit její zpětné přeměně do svého přirozeného stavu (přeměna na oxidy železa). Existují různá opatření omezující korozi oceli. Ze všech povlakových materiálů omezující korozi patří k nejvíce používaným ty, které obsahují zinek. Z těchto ochranných je nejpoužívanější žárové pokovování ponorem. První záznamy o jeho použití v ochraně proti korozi se datují kolem poloviny 19. stol. Povrchová úprava oceli žárovým zinkováním je moderní způsob protikorozní úpravy. V České republice se pozinkuje přibližně 70 tisíc tun oceli, což činí něco málo přes 1% evropské produkce [1].

Poptávka po vyšší kvalitě s sebou nese také ekologickou zátěž ve formě různorodých odpadních látek, které je třeba likvidovat. V současnosti se všechny zinkové odpady ze zinkoven využívají k dalšímu použití. Problém nastává až u sekundárních odpadů, např. při výrobě pevného chloridu zinečnatého z odzinkovacích lázní ze zinkoven ve firmě Bochemie a.s., při které je odpadem železitá sraženina s velkým obsahem zinečnatých kationtů. Aby bylo možné železitý odpad dále využít, je nutné tyto dva kovy od sebe oddělit.

Existuje více metalurgických způsobů a technologických postupů pro separaci jednoho kovu od druhého (či více kovů). Jedním z významných odvětví je hydrometalurgie, která se zabývá separací kovů mokrou cestou (loužení, flotace, koncentrování a filtrace a pod.), jejíž postupy zpracování byly použity v této práci.

# TEORETICKÁ ČÁST

Chceme-li se zabývat problémem separace zinku ze železité sraženiny, je důležité abychom nejprve plně pochopili jakým způsobem a při jakých podmínkách sraženina vzniká, v jaké formě se dané prvky ve sraženině nacházejí a jaké způsoby už byly použity pro jejich oddělení.

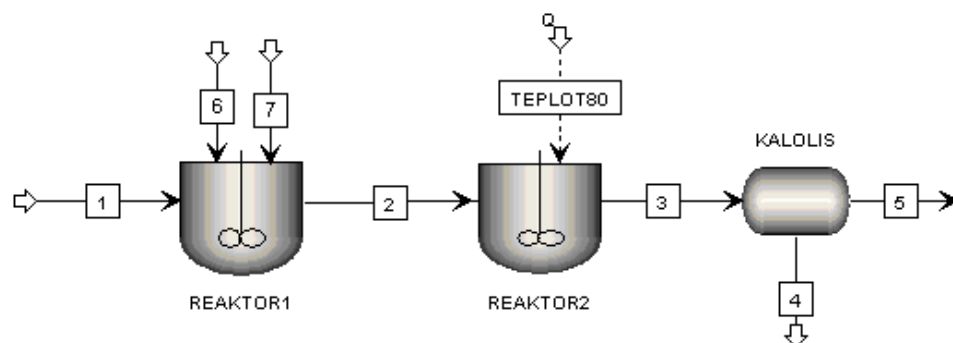
## 2. Technologie pozinkování

Pozinkování je důležité jako ochrana proti korozi železných resp. ocelových výrobků. Zinek chrání povrch nejen mechanicky, ale i chemicky. Se železem tvoří ve vlhku elektrický článek. I při lokálním porušení vrstvy zinku probíhá koroze jen na zinkové vrstvě, zatímco ocel zůstane neporušena. Ochrana ale trvá jen do rozpuštění zinkové vrstvy. Zinek se na povrch předmětů nanáší buď za studena elektrolyticky (galvanické pozinkování) nebo ponořením předmětu do roztaveného zinku (žárové zinkování) [1]. Žárové zinkování zajišťuje spolehlivě dlouhodobou protikorozi ochranu ocelových výrobků. Ocelové součásti očištěné od rzi, okují a nečistoty se ponořují do roztaveného zinku, kde se na nich vytváří povlak slitiny železa a zinku s vrchní vrstvou čistého zinku. Výsledkem je stříbřitě šedý povrch, který chrání kov proti korozi spolehlivě dlouhá léta [2].

V zinkovnách jsou součástí procesu také odzinkovací lázně, které se používají pro odstranění starého, již neúplného povlaku zinku u materiálů, které je třeba znova pozinkovat. Dále v případě, že pozinkování je špatně provedeno, musí se povlak nejprve stáhnout a pak se materiál může znova pozinkovat a odzinkovat se také musí závěsné prostředky na transport materiálu k pozinkování proto, aby se zinek nezanášel do mořicí lázně, ta má pak vysoký obsah zinku a nedá se jinak využít než likvidovat [3].

### 2.1. Zpracování odzinkovací lázně

Odzinkovací lázně se mimo jiné zpracovávají ve firmě Bochemie a.s. technologickým postupem znázorněným na Obr. 1.



Obr. 1 Výroba  $\text{ZnCl}_2$  ve firmě Bochemie a.s.

Odzinkovací roztok ze zinkoven (proud 1) se do násadových kotlů (reaktor 1) přečerpá čerpadlem, jakmile je kotel ( $5 \text{ m}^3$ ) plný, zapne se míchání a roztok obsahující zbytkovou  $\text{HCl}$  reaguje s oxidem zinečnatým usazeným na dně kotle z předchozí operace (kotel se míchá cca 40min). Poté se změří pH indikátorovým papírkem s kongo červení, pokud pH nedosahuje požadované hodnoty dávkuje se odpadní  $\text{ZnO}$  po částech z vaku nebo dávkovacího kontejneru dokud pH roztoku nedosáhne 3,5. Přidá se ještě 1 kg aktivního uhlí (proud 6) pro zachycení případných organických látek v odpadním roztoku. Dále se za stálého míchání přidá 80 kg peroxidu vodíku (proud 7) a po 15-30 min. se znovu ověří pH a po překročení hodnoty 3,5 (pokud to bude nutné, přidáním  $\text{ZnO}$ ) se míchání zastaví a suspenze se nechá 6 h stát. Po této době se suspenze (proud 2) přečerpá do provozního kotle (reaktor 2), kde se zahřeje na  $70 - 80^\circ\text{C}$  a odebere se vzorek na analýzu obsahu  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ . Filtraci na kalolisu je možné zahájit pokud koncentrace látek nepřesáhne 8ppm. Filtrace probíhá velmi pomalu, přefiltrování jednoho kotle trvá asi 8-12 hodin. Během dne lze proto provést jen 2 – 3 filtrace. Z kalolisu se filtrát, tedy roztok chloridu zinečnatého (proud 5), částečně vrací zpět do procesu a částečně jde na výrobu  $\text{ZnCl}_2$ . Z 1000 tun odpadní odzinkovací lázně ročně vznikne asi 100 tun železité sraženiny za rok (proud 4) obsahující chlorid zinečnatý v takové míře, že ji nelze bez dalších úprav dále využít a je odvážena na skládku, což je vzhledem k stávajícím poplatkům a k tomu, že ve sraženině odchází téměř 70 tun chloridu zinečnatého ročně vysoce neekonomické [3].

## 2.2. Složení odzinkovací lázně

Pro ekonomiku celého procesu je nejlepší co nejvyšší obsah chloridu zinečnatého, minimálně 40 % by mělo být pro každou zinkovnu zvládnutelné. Při odzinkování dochází k částečnému rozpouštění základního materiálu. Ideální by bylo, kdyby byl obsah železa minimální, aby obsah zinku ve vysrážených kalech byl co nejmenší. V praxi se udržuje obsah Fe kolem 1,5 %. Jelikož se veškeré množství alkálií ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) přenáší do výrobku, je nutné tento parametr dodržovat. Chlorid amonný je složkou tavidla, které se používá v žárových zinkovnách a může se tedy dostat do odzinkovací lázně, proto se jeho obsah sleduje. Obsah  $\text{HCl}$  není nijak limitující, z ekonomického hlediska je nejlepší, když je co nejnižší, protože při zpracování se musí neutralizovat odpadním  $\text{ZnO}$ , kterým do procesu zanáší další nečistoty [3].

Složení odpadní odzinkovací lázně závisí na způsobu vedení procesu odzinkování v jednotlivých žárových zinkovnách. Pohybuje se v těchto rozmezích (viz Tab. 1).

Tab. 1: Složení odpadní odzinkovací lázně [3]

Parametr	Limit zpracovatelnosti (%)		Nejhorší dodávka ( % )	Nejlepší dodávky ( % )
$\text{ZnCl}_2$	Min.	30	31,1	44,7
$\text{Fe}^{2+}$	Max.	1,5	1,6	1,25
$\text{Ca}+\text{K}+\text{Na}$	Max.	0,12	0,02	0,02
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Max	0,2	0,15	0,06
$\text{HCl}$	Max.	3,0	1,1	0

## 2.3. Recyklovatelné materiály

### 2.3.1. Vlastnosti a využití $\text{ZnCl}_2$

Látka je bez zápachu, dobře rozpustná ve vodě, v alkoholech, éteru, glycerinu a acetonu. [4]. Jedná se o bezbarvou nebo bílou, hygroskopickou látku, proto musí být chráněna před vlhkostí, včetně vodních par ve vzduchu. Používá se v široké škále aplikací: při zpracování textilu [2], jako elektrolyt při výrobě suchých galvanických článků, při povrchových úpravách kovů pro přípravu tavidlových lázní (fluxů) a to především v žárovém a galvanickém zinkování, při chemických syntézách, výrobě pájecích past a roztoků, pocínování a výrobě iontoměníčů [4].



### 2.3.2. Železitá sraženina - kal

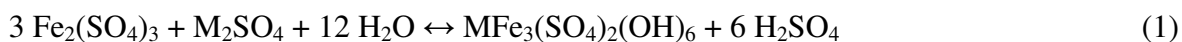
V technologických postupech je železitá sraženina častěji nazývána jako železitý kal a proto bude v následujícím textu zmiňována již železitý kal. Jelikož železité kaly nevznikají pouze při výrobě chloridu zinečnatého, není jejich složení vždy stejné. Zpracování a případné využití se zase odvíjí od toho, jaké složení kaly mají. Pokud by obsahovaly pouze oxid železitý nebo hydroxid oxid železitý tzn. podařilo by se v nich minimalizovat chlorid zinečnatý atd., nebyl by problém najít pro ně mnoho využití. Jedním z nich je vsázka do vysokých pecí tedy jako surovina pro výrobu železa [3].

Oxid železitý se dává do cihel, kromě charakteristického červeného zbarvení pak cihla má také daleko lepší vlastnosti. Nanáší se na vysušené tašky před vypálením. Taška tak zůstává prodyšná [5]. Další možnost jejich využití je v úpravnictví (například možnost využití Fe kalů jako tzv. zatěžkáadel při gravitačním rozduřování uhlí). Těžkosuspenzní rozduřovače využívají rozdílných hustot uhlí a hlušiny, přičemž se vytváří takové prostředí, jehož hustota leží mezi hustotou uhlí a hlušiny. K přípravě těchto suspenzí se jako zatěžkáadla používá např. magnetit [3]. Železité kaly se také mohou použít jako výchozí surovina pro přípravu oxidických spinelů jako antikoročních barviv [6].

## 2.4. Vznik Fe – kalů

Velice rozšířené jsou srážecí metody, které byly popsány autory (Ismael, Carvalho) [7]. Rozdělili je do tří základních skupin: jarositová, hematitová a goethitová. Názvy jednotlivých metod vychází z názvů sloučenin, které se vylučují jako sraženiny při jednotlivých procesech. Jako jarosit se označuje sloučenina, která má chemické složení  $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  (kde  $M = Li, Na, K, NH_4, \frac{1}{2} Pb$ ). U hematitu se uvádí, že hlavní složkou je  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  a u goethitu  $\beta\text{-FeO(OH)}$ . Základní charakteristiky jednotlivých procesů jsou následující:

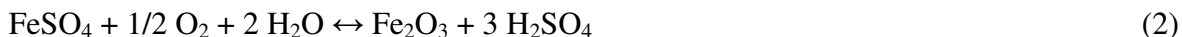
- Jarositový proces se používá u sulfátových procesů a sraženinou, vázající železo je jarosit ( $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ). Metoda je založena na reakci:



kde  $M = Li, Na, K, NH_4, \frac{1}{2} Pb$

Reakce se provádí při pH 1,5 – 1,8, kdy vzniká výhradně jarosit, a při teplotách kolem 98 °C. Výhodou tohoto procesu je opětovné získání 96 – 98 % Zn (v roztoku).

- Hematitový proces - základem této metody je vznik nerozpustného hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) podle rovnice:



Při této reakci se vychází ze železnatých solí. Samotná reakce probíhá v oxidační atmosféře za zvýšeného tlaku ( $p(\text{O}_2) > 5 \text{ bar}$ ) a teploty ( $T > 185 \text{ °C}$ ).

- Goethitový proces – při této metodě vzniká nerozpustný goethitu ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) podle rovnice:



Srážení, jako důsledek hydrolýzy, je možno provádět ze síranových i chloridových roztoků. Reakce se provádí při teplotě  $80 - 90 \text{ °C}$  a  $\text{pH } 2 - 3$ .

Studované kaly pochází z technologie chloridového goethitového srážení železa z odzinkovacích lázní. Tento proces umožňuje dobrou filtrovatelnost a vysrážené kaly mají menší obsah zinečnatých solí v porovnání s metodami uvedenými výše.

#### **2.4.1. Goethitový proces**

V praxi se používají hlavně dva postupy. Proces navržený firmou Vieille Montagne (VM) se zakládá na zredukování veškerého železa v roztoku na dvojmocné a jeho následné pomalé oxidaci vzduchem nebo jiným oxidačním činidlem při zachování základního koncentračního kritéria. Tento proces je vsádkový. V Electrolytic Company of Australasia byl vyvinut kontinuální proces (EZ), kdy veškeré železnaté ionty obsažené v roztoku jsou nejprve oxidovány a poté roztok kontinuálně natéká do reaktoru rychlostí, kterou se vylučuje tuhá fáze, aby byla zachována maximální povolená koncentrace železitých iontů [3].

Autoři Davey a Scott [8] studovali vznik  $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$  (goethit) a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematit) při EZ procesu. Sraženiny podrobili XRD analýze a Mösbauerově spektroskopii s cílem identifikovat formy pevné fáze. U chloridového EZ procesu vznikl pouze dobře vykrytalizovaný  $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$  zatímco u síranového EZ procesu vznikla směs  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  a  $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$  [8]. Ve svých závěrech dále uvádějí, že goethitový způsob umožňuje odstranění železa jak z roztoků síranových, tak chloridových, sraženina je dobře filtrovatelná, proces probíhá za atmosférického tlaku a řízenou teplotou mezi  $70$  a  $90 \text{ °C}$  a goethitový proces může být využit také při separaci železa z roztoků obsahujících nikl, kobalt či měď [9].

Podrobnou charakterizací vysráženého goethitu se zabývá práce Romea a Rincóna [10]. U sraženiny stanovili průměrnou vlhkost (44 – 47 %) a hustotu ( $3,77 \text{ g/cm}^3$ ). Dále určili její chemické složení a podrobili ji IR spektroskopii a termické analýze. Kromě jiného zjistili, že 80 % vzorku má menší průměr částic než  $23 \mu\text{m}$ . Základními oxidy jsou:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$  a  $\text{SiO}_2$ . Krystalografické formy zahrnuje goethit, maghemit a magnetit [10].

### 3. Cíl práce

Zpracování kyselých roztoků zinečnatých solí, kde zinek je v přebytku (cca 40 %) a železo jako nečistota (cca 1 %), jedinými anionty jsou chloridy (prostředí kyseliny chlorovodíkové). Sraženina železa je dobře filtrovatelná ale ve výsledku obsahuje nedokonale vymytý chlorid zinečnatý a nezreagovaný oxid zinečnatý, který se dává v nadbytku. Úkolem této práce je, najít vhodnou metodu separace zinku z železitého kalu, aby byl dále použitelný (např. jako pigment, vsázka do vysoké pece apod.)

#### 3.1. *Zadání*

Bylo studováno protiproudé loužení dvěma metodami – dekantací a filtrací. Cílem bylo zjistit, jak se kal chová v daných podmínkách. Vytvořit matematický model pro obě metody, pomocí kterého by bylo možné vypočítat koncentraci vylouženého zinku v daném kroku protiproudého loužení. A experimentálně ověřit jeho platnost.

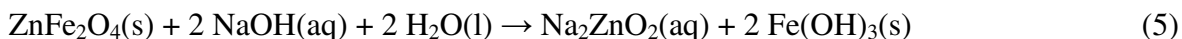
#### 3.2. *Požadavky na proces*

K procesním požadavkům patří nalezení nejvhodnější metody pro separaci zinku z kalu s ohledem na ekonomickou náročnost, to znamená, že vyloužený roztok chloridu zinečnatého by měl být dostatečně koncentrovaný, aby příliš nevzrostly náklady na odpařování. V ideálním případě by železitý kal měl být dále použitelný a měl by mít minimální obsah zinku, který z železitých kalů dělá nebezpečný odpad a jeho skládkování je finančně náročné.

## 4. Loužení Zn z Fe - kalů

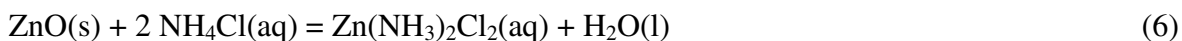
Autor [11] studoval selektivní loužení zinku z Fe – kalů několika postupy, které byly studovány na jemnozrnných ocelářenských odpadech:

- Selektivní alkalické loužení zinku hydroxidem sodným:



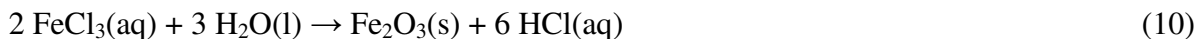
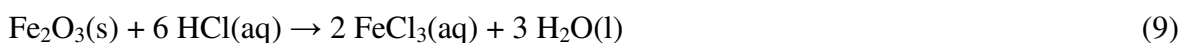
Při alkalickém procesu se část zinku obsaženého v jemnozrnných ocelářenských odpadech louží selektivně a železo zůstává v pevném zbytku. Přes padesát procent zinku však zůstává vázáno ve feritu zinečnatém, který se musí dále zpracovávat pyrometalurgicky nebo může být recyklován v elektrické obloukové peci jakožto 1% vsázky.

- Selektivní loužení zinku v chloridu amonném:



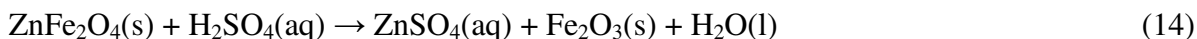
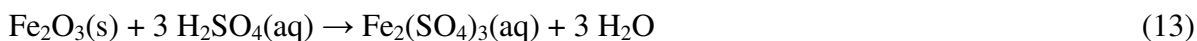
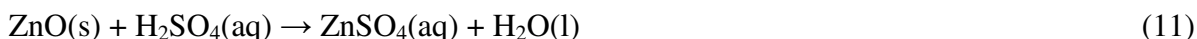
Reakce probíhá při teplotě 70 až 80°C. Kadmium, měď, nikl a stříbro tvoří rovněž rozpustné komplexy s amoniakem. Olovo vytváří chlorokomplex. Oxidy železa, vápníku, hořčíku a hliníku zůstávají v pevném residuu. Nevýhodou je obtížná filtrace za horka. Ferit zinečnatý zůstává nerozpuštěn.

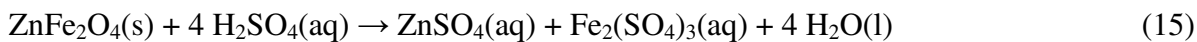
- Kyselé loužení zinku a železa kyselinou chlorovodíkovou:



- Kyselé loužení zinku a železa kyselinou sírovou:

Kyselina sírová, jakožto levná surovina, je často používána ke zpracování ocelářenských odpadů. Probíhají zde reakce:





Hematit vzniklý reakcí (14) se zpětně rozpouští na síran železitý



Loužením v koncentrovaných kyselinách může být z metalurgických odpadů získán veškerý zinek, zároveň s ním se ale rozpustí železo, které se musí před elektrolýzou odstranit. Autor [12] studoval existenci rovnováh ve vodných roztocích obsahujících železnaté, železité a sírové ionty, při různých hodnotách pH. Tato závislost je graficky zpracována v příloze na Obr. 17. Pomocí zředěných kyselin lze selektivně vyloužit tu část zinku, která není vázána ve feritu zinečnatém.

Výhodou použití kyseliny chlorovodíkové je možnost odstranit olovo, které při zpracování kyselinou sírovou zůstává v tuhém reziduu. Při srážení roztoku nedochází k tvorbě jarožitu  $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , kde M je nejčastěji  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  nebo  $\text{NH}_4^+$ . Další příznivou okolností je, že chloridy obsažené v odprašcích napomáhají loužení a tudíž jejich odstranění není nutné. Separace tuhé a kapalně fáze je snazší než v případě kyseliny sírové. Roztoky chloridů a kyseliny chlorovodíkové mají vyšší vodivost než sírany a kyselina sírová, což snižuje potřebné napětí u elektrolýzy. Problémem je vývin plynného chlóru [11].

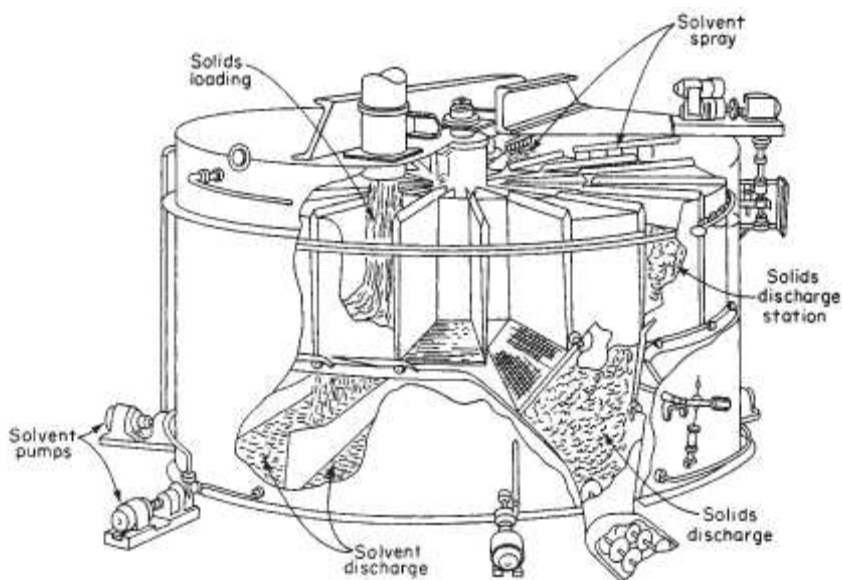
Pro zpracování použitých kalů se jeví jako nejvhodnější selektivní loužení zinku kyselinou chlorovodíkovou, aby se do procesu nezanášely další anionty. Loužení je usnadněno tím, že se v kalech nenachází ferrit zinečnatý, ale je třeba dbát na to, aby nedocházelo k vyluhování železa, které je v kalech ve formě  $\beta - \text{FeO}(\text{OH})$ .

#### 4.1. Protiproudé loužení

Loužení je odstranění rozpustné frakce ve formě roztoku od nerozpustné pevné fáze, s níž je spojena. Separace obvykle zahrnuje selektivní rozpouštění s nebo bez difúze, ale v extrémním případě jednoduchého vymývání záleží pouze na propuštění jedné vmezežené kapaliny v nerozpustném materiálu do další kapaliny, s níž je mísitelná. Rozpustné složky mohou být pevné nebo kapalně a ty mohou být vázány v nerozpustném materiálu chemicky (adsorpcí) nebo mechanicky ve struktuře pórů.

Vyluhovací systémy se dělí podle pracovního cyklu (vsádkový, kontinuální, nebo multi-vsádkový přerušovaný), podle směru proudů (soproud, protiproud, nebo hybridní tok), podle stupňů (jednostupňové, vícestupňové, nebo diferenciálně-stupňové) a podle způsobu kontaktu (rozstříkované, ponořené, nebo disperze pevných látek). Je zřejmé, že proces vyluhování bude výhodnější, pokud se zvýší povrch pevné látky na jednotkový objem výluhu a sníží se velikosti částic. Na straně druhé jsou malé částice pevné látky příčinou pomalé perkolace a obtížného oddělování pevných látek.

Při vyluhování se setkávají tři kritéria: zadrž vody v sedimentu (filtračním koláči), doba usazování (filtrace) a množství promývací vody, které ovlivňují průběh a výsledek procesu. Je tedy nutné nejprve tyto kritéria pro danou suspenzi určit, aby bylo možné vybrat vhodné zařízení na vyluhování. Patří zde: Bollmanův extraktor, Rotocelův extraktor (Obr. 2), Kennedyův extraktor (viz příloha Obr. 15), Bonottoův extraktor (viz příloha Obr. 16) aj. jsou vyobrazeny a popsány v literatuře [13]. Přičemž tyto zařízení jsou uspořádána jak horizontálně, tak je možné i kombinované uspořádání. Zjištěná kritéria mohou dále sloužit k výpočtu výsledné koncentrace vyluhované látky v daném stupni pro danou metodu, pomocí bilance hmoty. V této práci byl použit pro vyluhování princip Rotocelova extraktoru. Protiproudé extrakce je dosaženo tím, že čerstvého rozpouštědla je rozprašováno pouze v posledním prostoru před odčerpáním promyté pevné látky.



**Obr. 2: Rotocelův extraktor**

Jak je patrné z předchozího odstavce, základními separačními metodami, které při vyluhování probíhají, jsou filtrace a sedimentace (dekantace) a proto byly tyto dvě metody studovány.

#### **4.1.1. Usazování - dekantace**

Pro separaci gravitačním usazováním se používají takzvané zahušťovače a čířiče. Primární funkcí kontinuálního zahušťování je zakoncentrování pevné fáze v suspenzi pomocí gravitační sedimentace tak, že ustálený stav hmotné bilance je dosažen odsáváním usazeného podílu a zároveň dodáváním vstupního materiálu. Jsou známy vysokorychlostní zahušťovače a zahušťovače pro velké hustoty. Kontinuální čířiče jsou obecně plněny zředěnou suspenzí především z průmyslových procesů, potoků a komunálních odpadů. Jejich hlavním účelem je vytvořit poměrně jasný roztok nad sedimentem. Čířiče jsou v podstatě totožné se zahušťovadly jak v designu, tak v uspořádání, s výjimkou toho, že konstrukce je lehčí a pohon hlavy má nižší kroutící moment. V praxi se používají čířiče obdélníkové, kruhové, kombinované se zahušťovačem, sekundární čířiče průmyslového odpadu a další [13]

Separace materiálů z pevné fáze řešená opakovaným ředěním a gravitační sedimentací je přizpůsobena pro mnoho průmyslových technologií prostřednictvím operace známé jako kontinuální protiproudá dekantace (CCD). Průtok pevných látek probíhá ve směru protiproudu k toku roztoku (obvykle voda). Každý stupeň se skládá z míchání a následného usazování pevné fáze ze suspenze. Počet stupňů se nejčastěji pohybuje od 2 do 10 i více, v závislosti na požadovaném množství prací tekutiny (která ovlivňuje konečnou koncentraci roztoku v první fázi- přepadu), a dosažitelné koncentraci pevných látek ve spodním proudu. CCD je preferovanou volbou před ostatními separačními systémy díky následujícím faktorům: rychlé usazování pevných látek díky flokulaci; relativně vysoký podíl koncentrace tuhých látek mezi výstupním proudem pevné fáze a vstupní směsí; přijatelné středně vysoké prací poměry, zpracování velkého množství pevných látek.

Stupeň účinnosti zřídka dosáhne 100 %, kdy koncentrace roztoku ve vrchních i spodních proudech z každého zahušťovače je totožná. Ztráty vznikají nedostatečným míšením dvou proudů a dosažení rovnováhy bude dále bránit flokulace pevných látek. V systémech, ve kterých jsou použity vložkovače, bude mezioperační účinnost klesat od prvního k poslednímu stupni. Hodnoty se pohybují od 70% do 98 %. Výkon CCD cyklu může být odhadnut prostřednictvím následující rovnice (17), která předpokládá 100% účinnost jednoho každého stupně.

$$R = \frac{\frac{O}{U} \left[ \left( \frac{O}{U} \right)^N - 1 \right]}{\left[ \left( \frac{O}{U} \right)^{N+1} - 1 \right]} \quad (17)$$

$$R = 1 - \left( \frac{U}{O'} \right)^N \quad (18)$$

Pro  $O/U$  a  $U/O' \neq 1$ .  $R$  je hodnota rozpuštěné frakce ve vstupu, která je obnovena ve vrchním proudu z prvního stupně,  $O$  a  $U$  jsou objemy kapaliny ve vrchním a spodním proudu na jednotku hmotnosti pevné látky ve spodním proudu,  $N$  je počet stupňů. Rovnice (17) se vztahuje na systémy, ve kterých je přijímána suchá pevná fáze, která se mísí v druhém stupni s vrchním proudem obsahujícím rozpuštěnou látku. V tomto případě se  $O'$  vztahuje k objemu vrchního proudu ze zahušťovače po prvním stupni [13].

#### 4.1.2. Filtrace

Pro filtraci se používají různé druhy zařízení vhodné pro tu danou technologii. Využívá se různé uspořádání, různé podmínky, při kterých filtrace probíhá, různý materiál pro filtrační vrstvu atd. Obecně ji můžeme rozdělit na vsádkovou a kontinuální, dále pak je uvedeno několik konkrétních příkladů: horizontální pásová filtrace, tlaková filtrace, filtrace pomocí nuče a kalosisu, vnitřní a vnější koláčová trubková filtrace, centrifugální filtrace, více v literatuře [13]

Zjednodušená teorie pro vsádkovou a kontinuální filtraci je založena na vyjádření času Hagen-Poiseuillovou rovnicí (19):

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{d\Theta} = \frac{P}{\mu \left( \alpha w \cdot \frac{V}{A} + r \right)} \quad (19)$$

kde  $V$  je objem filtrátu,  $\Theta$  je čas filtrace,  $A$  je filtrační plocha,  $P$  je tlak v celém systému,  $w$  je hmotnost pevného koláče na jednotku objemu filtrátu,  $\mu$  je viskozita filtrátu,  $\alpha$  je specifický odpor koláče a  $r$  je odpor filtrační tkaniny a drenážního systému [13].

Chceme-li použít rovnici (19) u vsádkové filtrace musíme znát strukturu filtračního procesu, tj. změnu průtoku a tlaku s časem. Obecně platí, že čerpací mechanismus určuje charakteristiky filtračního průtoku a slouží jako základ pro následující tři kategorie:



- Filtrace při konstantním tlaku
- Filtrace při konstantní rychlosti
- Variabilní-tlak, variabilní rychlost filtrace.

Pro potřeby této práce je sledována pouze filtrace při konstantním tlaku. Pro filtraci při konstantním tlaku můžeme rovnici (19) integrovat, aby poskytla následující vztahy mezi celkovým časem a parametry filtrace:

$$\frac{\Theta}{V/A} = \frac{\mu\alpha}{2P} \cdot \frac{W}{A} + \frac{\mu r}{P} \quad (20)$$

$$\frac{\Theta}{V/A} = \frac{\mu\alpha w}{2P} \cdot \frac{V}{A} + \frac{\mu r}{P} \quad (21)$$

$$\frac{\Theta}{V/A} = \frac{\mu\alpha\rho c}{2P(1-mc)} \cdot \frac{V}{A} + \frac{\mu r}{P} \quad (22)$$

Pro danou filtraci při konstantním tlaku mohou být tyto vztahy zjednodušeny na:

$$\frac{\Theta}{V/A} = K_p \cdot \frac{W}{A} + C = K_p' \cdot \frac{V}{A} + C \quad (23)$$

kde  $K_p$ ,  $K_p'$  a  $C$  jsou konstanty pro použité podmínky. Je třeba poznamenat, že  $K_p$ ,  $K_p'$  a  $C$  nezávisí pouze jednoznačným způsobem na tlaku filtrování, ale je také zohledněno to, že  $a$ ,  $m$  a  $r$  jsou obecně závislé na  $P$  [13].

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této práci byl použit železitý kal jehož mineralogické složení bylo určeno pomocí RTG difrakční analýzy (viz Tab. 2) a zinečnaté a železité kationty byly stanoveny atomovou absorpční spektrometrií (viz Tab. 3).

Tab. 2: Mineralogické složení železitých kalů

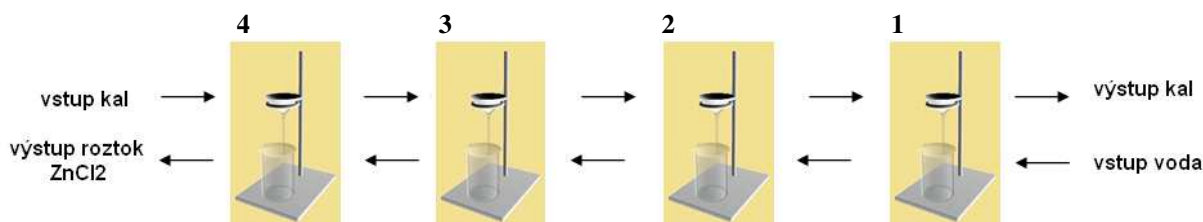
Název	amorfní složky	akagenit	pyroauritové fáze
Vzorec	---	$\beta - \text{FeO}(\text{OH})$	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
hm. %	82 - 88	10 - 15	2 - 3

Tab. 3: Obsah Zn a Fe v kalu

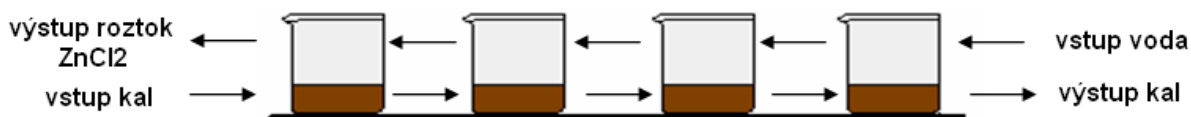
Název	Chlorid zinečnatý	Oxid Zinečnatý	Oxid hydroxid železitý
Vzorec	$\text{ZnCl}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{FeO}(\text{OH})$
hm %	50,6	17,2	30,5

Pro loužení zinku byla použita kyselina chlorovodíková v koncentračním rozmezí 0,1 – 1 mol.dm<sup>-3</sup> a demineralizovaná voda. Koncentrovaná kyselina chlorovodíková pak byla použita na rozpuštění výstupního kalu.

V práci bylo studováno protiproudé loužení metodou čtyřstupňové filtrace (viz Obr. 3) a čtyřstupňové dekantace (viz Obr. 4).



Obr. 3: Protiproudé loužení čtyřstupňovou filtrací



Obr. 4: Protiproudé loužení čtyřstupňovou dekantací

Stanovení pH roztoků bylo měřeno pomocí digitálního pH-metru, REDOX a teploměr. Obsah zinku a železa z kyselých výluhů výstupních kalů a výstupních roztoků  $\text{ZnCl}_2$  byl měřen metodou atomové absorpční spektrometrie.

Účinnost separačních metod byla počítána pomocí následujícího vztahu (24):

$$\eta = \frac{c_{e,m}}{c_v} \quad (24)$$

kde  $\eta$  je účinnost separační metody (model/experiment),  $c_{e,m}$  je koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$  ve výstupním roztoku experimentu/modelu a  $c_v$  je koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$  ve výstupním roztoku při dokonalé separaci.

Před zahájením promývání železité sraženiny byl přípravný krok pro obě metody stejný. Jednalo se o reakci 10 g sraženiny s 24 ml 0,75 M HCl po dobu 30 minut, tímto krokem vznikla vstupní suspenze. Před zaplněním všech stupňů probíhá tzv. najížděcí proces, kdy jsou první dva stupně promývány vodou (jedná se vždy o 50 ml), třetí a čtvrtý stupeň je již promýván filtrátem z předchozích stupňů. Pak následovalo protiproudé promývání, kdy filtrát z 1. stupně se smísil v druhém stupni s koláčem z 3. stupně atd. Po promytí všech čtyř stupňů proběhne jeden cyklus. Ve čtvrtém stupni vždy docházelo ke smísení čerstvě připraveného kalu s filtrátem ze 3. stupně a v prvním stupni se promytý koláč de-mi vodou odebíral a byl dán na vysušení, aby bylo možné stanovit zbytkový obsah  $\text{Zn}^{2+}$  v železitém kalu. Pro výpočet koncentrace zinku v jednotlivých filtrátech byl použit vztah (25), ve kterém se nevyskytuje časové kritérium daného procesu:

$$c_e = \frac{c_{kal} \cdot V_{kal} + c_r \cdot V_r}{V_{kal} + V_r} \quad (25)$$

kde  $c_e$  je koncentrace zinku ve výstupním roztoku,  $c_{kal}$  je koncentrace zinku v připravené suspenzi,  $V_{kal}$  je objem připravené suspenze,  $c_r$  je koncentrace zinku ve vstupním roztoku a  $V_r$  je objem vstupního roztoku. Při každé modelové filtraci byl objem vstupního roztoku rozdělen na dílčí objemy, kterými byl koláč promyt. Model byl zpracován v programu MS Excel.

Čtyřstupňová dekantace má stejný průběh, ale jsou zde některé výjimky. První stupeň je nahrazen filtrací pro zvýšení účinnosti dělení. Vstupní suspenze je smíchána s kapalinou, odebranou z třetího stupně, ve čtvrtém stupni. Po sedimentaci se odčerpá kapalina nad sedimentem a odchází jako výstupní roztok a sediment se přečerpá do stupně č. 3. Objem vstupního okyseleného kalu je menší než objem sedimentu, proto výstup kapaliny ze stupně č. 4 je nižší než vstup, část této kapaliny je zadržena v sedimentu a pokračuje do stupně 3. Do stupně č. 1 je naopak přiváděno menší množství kapaliny (25 ml de-mi vody), protože filtrací se ze sedimentu odstraní část zadržované kapaliny a vrací se do stupně č. 2.

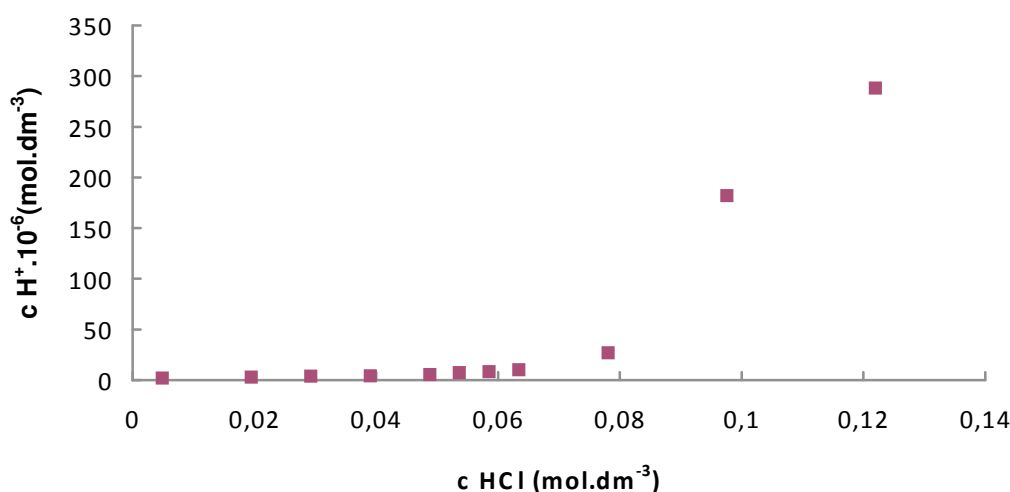
To je třeba zohlednit při najížděcím procesu, kdy do všech stupňů kromě prvního je třeba přivést větší množství kapaliny (55 ml). Toto množství pak cirkuluje kaskádou a ovlivňuje poměr kapaliny zadržené v sedimentu a kapaliny odebírané nad sedimentem. Množství vstupní kapaliny při nájezdu však neovlivňuje objem výstupu, protože ten je dán pouze celkovou bilancí vstupů a výstupů v ustáleném režimu. Pro výpočet koncentrace zinku v jednotlivých cyklech dekantace byl použit vztah (25).

## 5. Výsledky a diskuze

V této části práce byly studovány charakteristické vlastnosti kalu. Následně byly použity k odstranění chloridu zinečnatého dvě metody protiproudého loužení: čtyřstupňová filtrace a čtyřstupňová dekantace, jejichž experimentální výsledky byly srovnány s matematickým modelem.

### 5.1. Vliv koncentrace HCl na pH roztoku

Byla sledována změna pH roztoku nad sedimentem na přidavku kyseliny chlorovodíkové. Měření probíhalo v 11 vzorcích, které byly připraveny takto: 1g kalu rozmíchan ve vodě, přidáno určité množství 0,1M HCl a doplněno do celkového objemu 25 ml. Všechny hodnoty jsou uvedeny v Tab. 5 umístěné v příloze, kde je uvedena koncentrace kyseliny, koncové pH a z něj vypočítaná koncentrace  $H^+$  iontů z důvodu lépe viditelné změny.



Obr. 5: Vliv koncentrace HCl na změnu pH

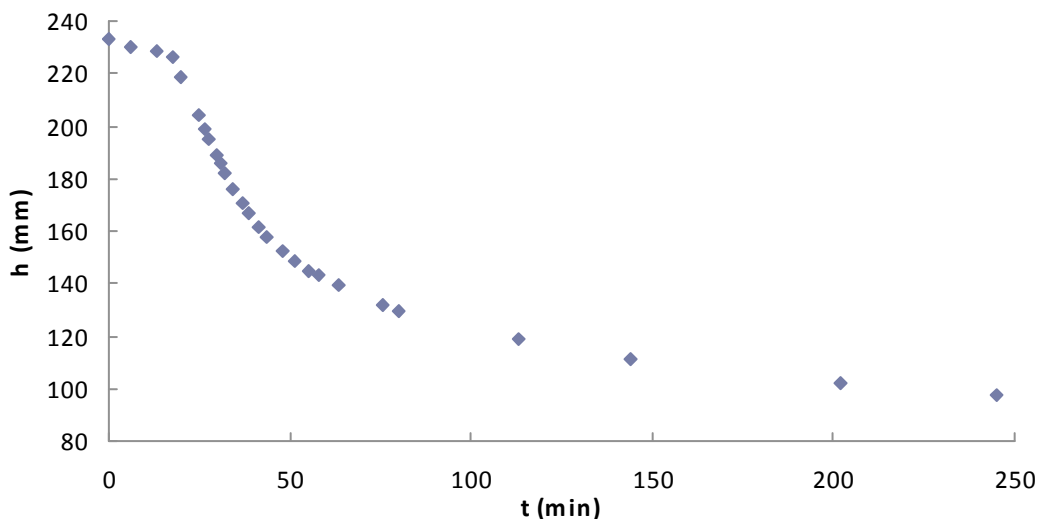
Vynesením závislosti koncentrace  $H^+$  na počáteční koncentraci kyseliny do grafu (Obr. 5) bylo zjištěno, že od hodnoty koncentrace HCl  $0,078 \text{ mol.dm}^{-3}$  dochází k prudkému vzestupu koncentrace  $H^+$  iontů. U prvních vzorků byla kyselina spotřebovávána na reakci s oxidem zinečnatým, který je v kalu přítomen. Probíhá zde reakce:



Tímto krokem bylo zjištěno potřebné množství kyseliny chlorovodíkové na reakci s oxidem zinečnatým. Na 1 g kalu bylo použito 16 ml 0,1M HCl a 9 ml H<sub>2</sub>O. S těmito hodnotami bylo pak dále počítáno pro odstranění veškerého Zn z Fe – kalů.

## 5.2. Rychlost sedimentace

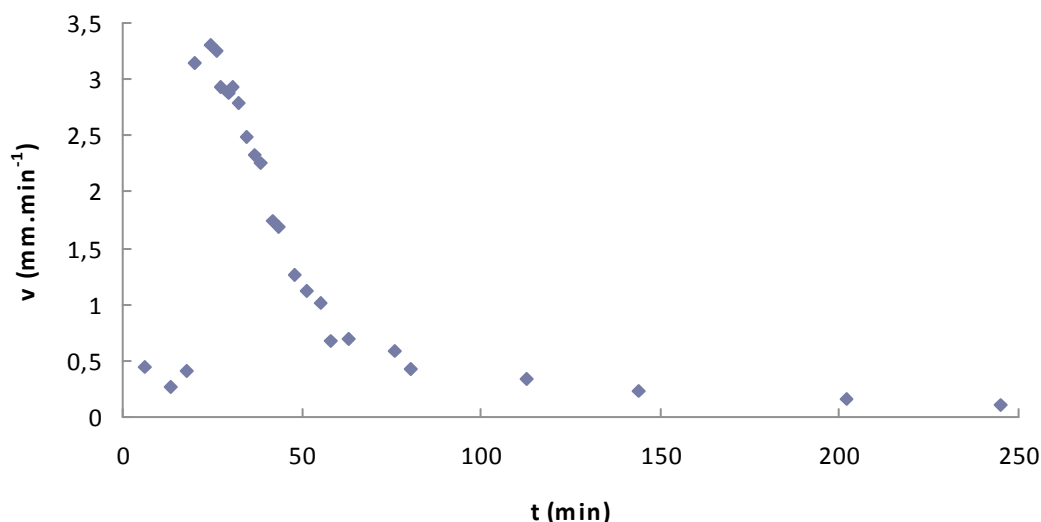
Pro sedimentaci byl zvolen poměr kyseliny chlorovodíkové ke kalu dle hodnot uvedených výše. Bylo rozmícháno 6g kalu v 50ml vody a přidáno 100ml 0,1M HCl, zamícháno a doplněno na 250ml do odměrného válce. Takto připravená suspenze byla ponechána do druhého dne. Při sedimentaci bylo změřeno pH roztoku 4,4. Suspenze byla opět rozmíchána a byla sledován výška hladiny sedimentu  $h$  v závislosti na čase  $t$  (Obr. 6).



Obr. 6: Průběh usazování železitého kalu

Byl porovnán Obr. 6 s Obr. 18 vyobrazeným v příloze a bylo zjištěno, že usazování jemných částic v tomto případě vykazuje všechny čtyři úseky charakterizované na Obr. 18 s tím, že oblast 2 – 3 (konstantní rychlost sedimentace) proběhne za velmi krátký čas, což ukazuje, že rozhraní vysokokoncentrované vrstvy suspenze se vytvoří již po pár minutách.

Dále pak byla vynesena rychlost sedimentace  $v$  ( $dh/dt$ ) v čase  $t$  (Obr. 7), kde v porovnání s Obr. 19 můžeme jasněji pozorovat absenci oblasti 2 – 3 a velký rozdíl rychlosti mezi body 1 a 2, způsobený zpětným prouděním kapaliny.



Obr. 7: Závislost rychlosti pohybu rozhraní na době usazování

V tomto experimentu bylo nejvyšší sledované maximum rychlosti sedimentace  $3,3 \text{ mm.min}^{-1}$  (viz příloha Tab. 6). Což pro kontinuální protiproudou dekantaci (CCD) je velmi malé číslo.

### 5.3. Způsob přípravy suspenze

Velký vliv na vlastnosti sedimentu má také způsob přidávání kyseliny. Byly vyzkoušeny tři postupy přípravy suspenze, popsány v Tab. 4:.

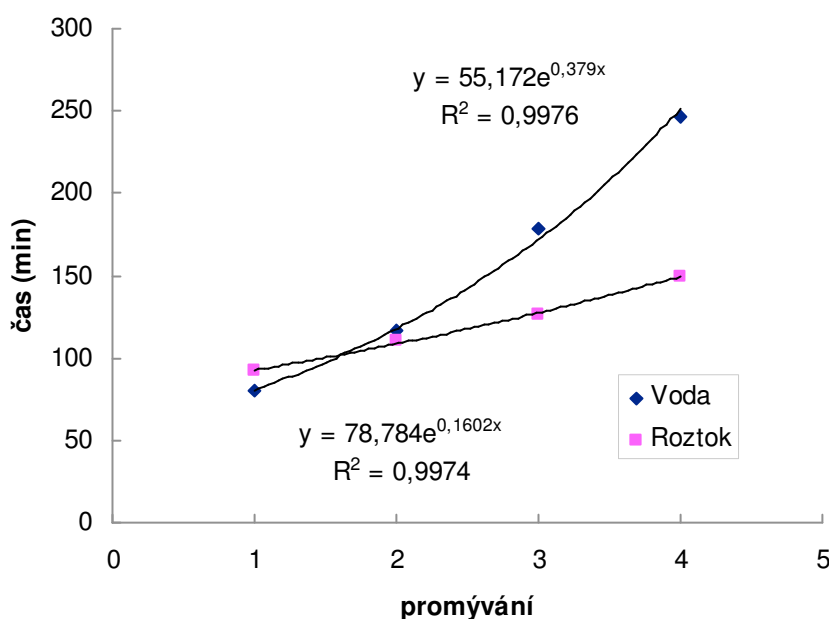
Tab. 4: Vliv způsobu přípravy suspenze na objem sedimentu

	Postup A	Postup B	Postup C
m kalu (g)	3	3	3
V H <sub>2</sub> O (ml)	30	30	30
V HCl 0,1M (ml)	50	50	50
V celkový (ml)	125	125	125
Postup	Nejprve byly smíchány obě kapaliny a pak byl v tomto roztoku rozmíchán kal. Doplněno vodou do 125 ml	Kal byl rozmíchán ve vodě a kyselina byla přidávána postupně. Doplněno vodou do 125 ml	Nejprve byl kal rozmíchán ve vodě a pak byl přidán celý objem kyseliny. Doplněno vodou do 125 ml.
Pozorování	Objem sedimentu byl 50 ml a roztok nad sedimentem byl zakalen	Objem sedimentu byl 20 ml a roztok nad sedimentem byl také zakalen.	Nejrychlejší sedimentace, objem sedimentu byl 50 ml a roztok nad sedimentem byl bez zákalu.

Z popsaného pozorování byl pro nejvhodnější přípravu suspenze vybrán postup B, vzhledem k příznivě nízkému objemu sedimentu pro dekantací metodu. Názorně jsou výsledky zachyceny v příloze na Obr. 20: Vliv způsobu přípravy suspenze na objem sedimentu.

## 5.4. Rychlost filtrace

Rychlost filtrace byla provedena čtyřnásobným promytím filtračního koláče 50 ml vody v prvním případě a v druhém případě byl filtrační koláč promýván filtrátem z předchozí filtrace, tedy roztokem  $\text{ZnCl}_2$ . Na Obr. 8 je vynesena závislost doby filtrace na počtu promytí.

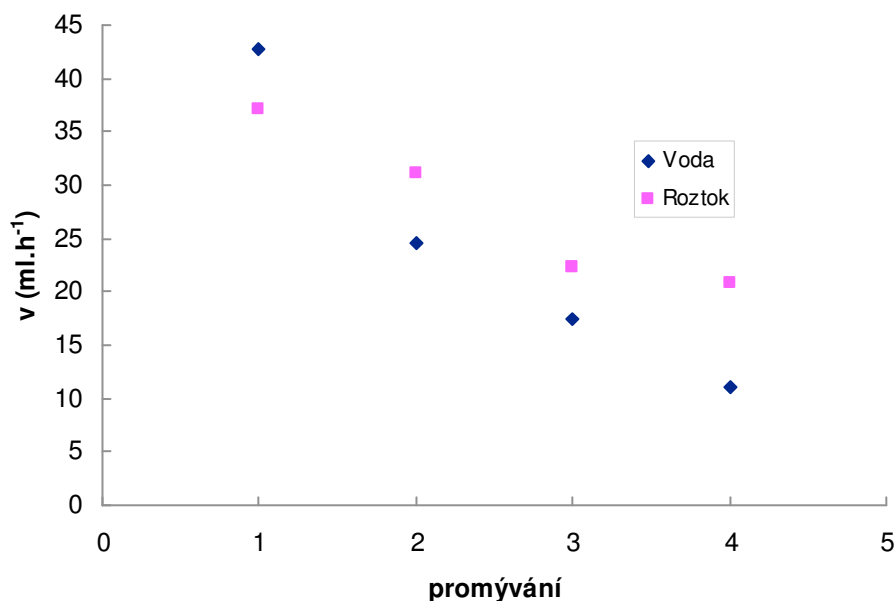


Obr. 8: Doba filtrace v závislosti na četnosti promytí

Bylo zjištěno, že četnost promývání má negativní vliv na rychlost filtrace, tzn., že rychlost určující krok je poslední stupeň filtračního cyklu. Tento fakt způsobuje prodlevu u prvních stupňů filtrací, kde hrozí vyschnutí, což je nežádoucí. Můžeme také pozorovat, že při promývání filtračního koláče vodou je doba poslední filtrace o 1,5 h delší než u promývání roztokem. V příloze v Tab. 7 jsou uvedeny naměřené hodnoty. Dále bylo pozorováno, že při promývání koláče vodou dochází k vymývání  $\text{Fe}^{3+}$  (viz příloha Obr. 21). Tento jev byl v protiproudém filtračním promývání sledován ve stupni č. 4, kde byl koláč promýván 50 ml vody. V dalších stupních se  $\text{Fe}^{3+}$  zachytily v koláči a filtrát byl čirý.



Dále byla v grafu (Obr. 9) vynesena závislost rychlosti filtrace na počtu promytí vodou/roztokem. Vynesené hodnoty jsou uvedeny v příloze Tab. 7.

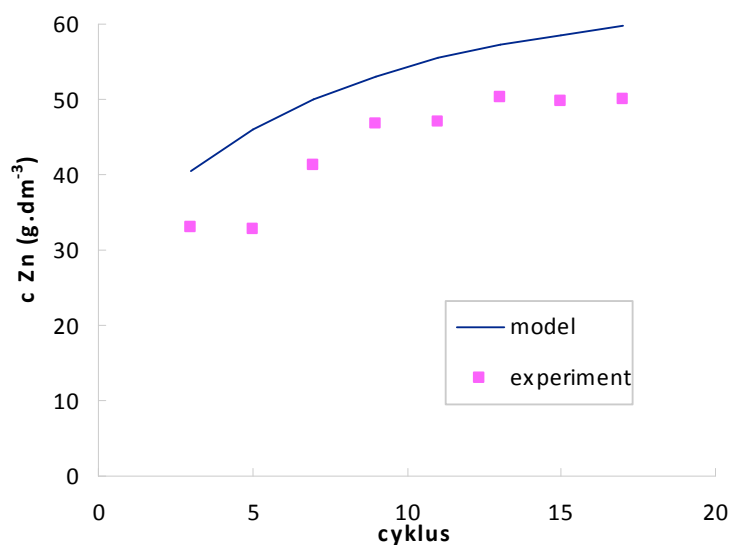


Obr. 9: Závislost rychlosti filtrace na počtu promytí

Jelikož se jedná o polydisperzní suspenzi, je snižování rychlosti způsobeno zaplňováním pórů ve filtru jemnějšími částicemi. Průměrná velikost částic je 2,3  $\mu\text{m}$ . Při takových velikostech je rychlost filtrace ovlivněna fyzikálně chemickými jevy. V zásadě jde o adsorpci iontů filtrovaného elektrolytu na stěnách kapilár. Vzniká zde elektrická dvojvrstva a kapalina nacházející se v této dvoj vrstvě je v podstatě vyražena z průtoku, čímž se snižuje filtrační rychlost[14].

## 5.5. Čtyřstupňová protiproudá dekantace

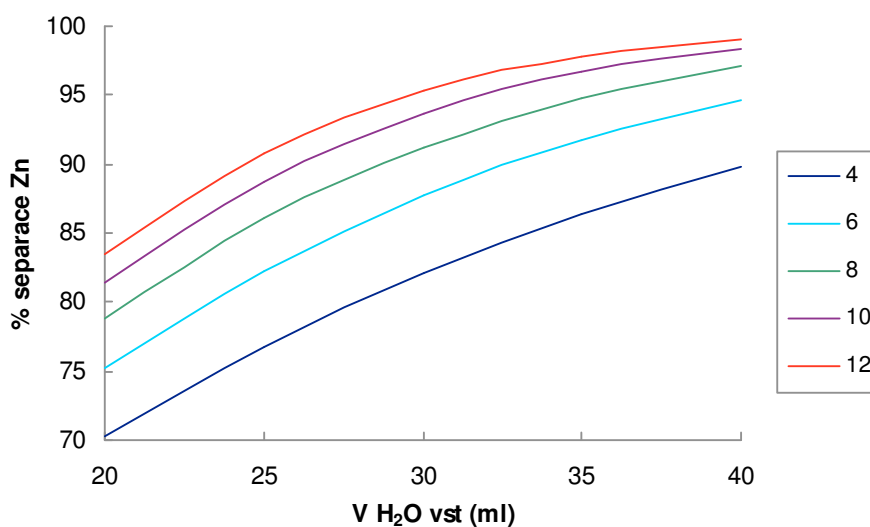
Při této metodě separace zinku z železitých kalů bylo použito pro vytvoření vstupní suspenze 10 g kalů a 24 ml 0,75M HCl, objem vstupní vody byl 25 ml. Na Obr. 10 můžeme vidět porovnání koncentrací výstupního roztoku reálného experimentu a modelu v daných cyklech dekantace. Při separaci metodou dekantace byla promývací voda vždy rozmíchána s celým objemem suspenze a následovalo usazování. Roztok nad sedimentem byl odčerpán do dalšího stupně. Na ose y je vynesena hodnota koncentrace zinku ve výstupním roztoku v závislosti na počtu cyklů pro dané množství promývací vody.



Obr. 10: Závislost koncentrace výstupního roztoku  $\text{ZnCl}_2$  na počtu dekantačních cyklů

Z rozdílných hodnot (příloha Tab. 8) je vidno, že dekantace probíhá sice podle zavedeného modelu, ale její účinnost je ještě nižší (66%) než předpokládaná 76%. Tato hodnota byla získána porovnáním hodnot z matematického modelu, kde koncentrace Zn ve výstupním proudu v daném cyklu byla  $59,7 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , ale koncentrace Zn při 100% separaci by byla  $78,4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

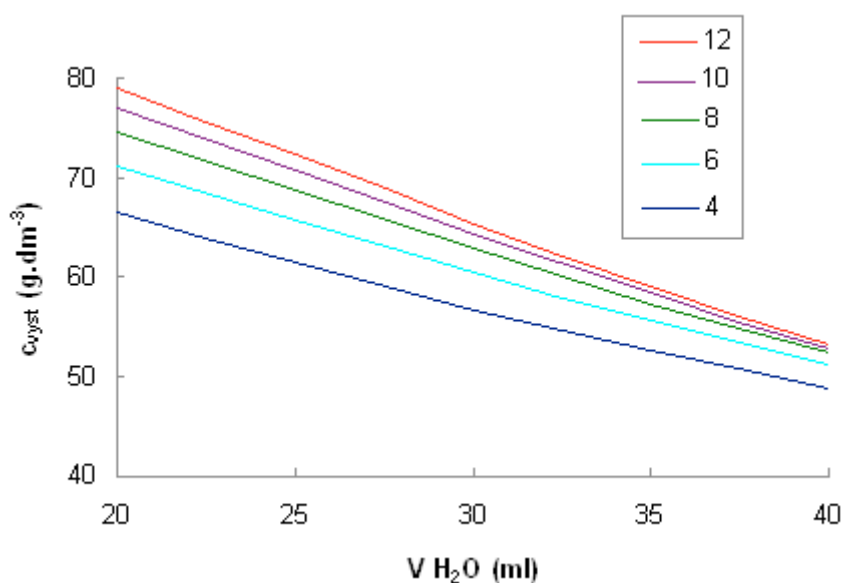
Dále byl vytvořen model od čtyř stupňové až po dvanáctistupňovou kaskádu, kde byla sledována změna účinnosti separace v závislosti na změně objemu promývací vody. Počet stupňů pro jednotlivé křivky je uveden v legendě grafu (Obr. 11).



Obr. 11: Vliv objemu vstupní vody na účinnost separace

Z tohoto grafu (Obr. 11) je patrné, že nejvyšší účinnost má 12-ti stupňová dekantace při objemu vstupní vody 40 ml. Ovšem lze také podotknout, že rozdíl mezi osmi-, deseti- a dvanáctistupňovou dekantací je relativně nízký a proto by pro dostatečně vysokou účinnost bylo možné zavést pouze osmistupňovou dekantaci.

Jelikož jsou kladeny nároky i na koncentraci Zn ve výstupním roztoku, z důvodu výroby suchého  $\text{ZnCl}_2$ , byl sestrojen i tento graf (Obr. 12: Vliv objemu vstupní vody na výstupní koncentraci Zn), který nám ukazuje na změny hodnot koncentrací Zn ve výstupním roztoku na změně objemu promývací vody.



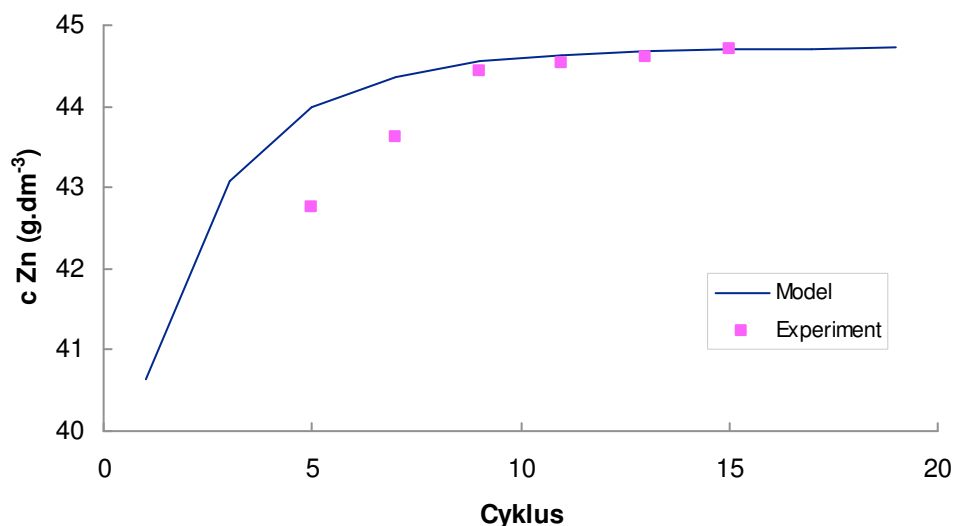
Obr. 12: Vliv objemu vstupní vody na výstupní koncentraci Zn

Z grafu vyplývá, že množství vstupní vody výrazně ovlivňuje koncentraci Zn ve výstupním roztoku. Čím větší objem vstupní vody použijeme, tím nižší bude koncentrace Zn ve výstupním roztoku. Opět zde můžeme vidět malé rozdíly koncentrací u osmi-, deseti- a dvanáctistupňové dekantace.

Pro vybrání vhodné metody bude tedy rozhodující požadovaná koncentrace Zn ve výstupním roztoku, prostorové a tím i ekonomické omezení podniku.

## 5.6. Čtyřstupňová protiproudá filtrace

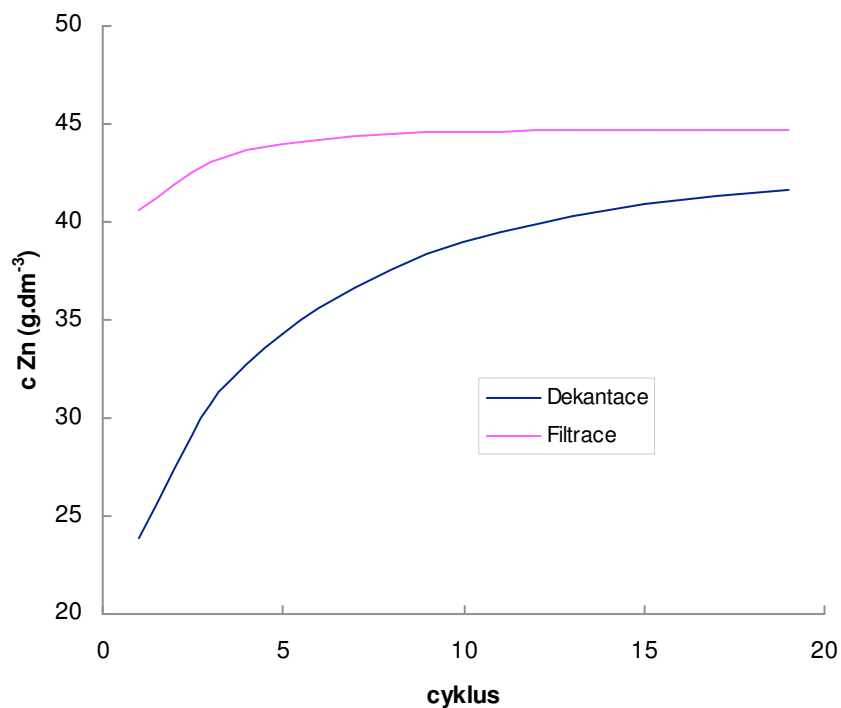
Při této metodě separace zinku z železitých kalů bylo použito pro vytvoření vstupní suspenze 10 g kalu a 24 ml 0,75M HCl, objem vstupní vody byl 50 ml. Na Obr. 13: můžeme vidět porovnání koncentrací výstupního roztoku reálného experimentu a modelu v daných cyklech filtrace.



Obr. 13: Závislost koncentrace výstupního roztoku  $\text{ZnCl}_2$  na počtu filtračních cyklů

Z grafu (Obr. 13) je patrné, že v prvních cyklech je účinnost filtrace nižší než předpokládaná, ale již v 9 cyklu čtyřstupňové filtrace se hodnoty modelu a experimentu téměř shodují. Účinnost experimentu je v 15 cyklu totožná s modelovou účinností a její hodnota je 99%. Hodnoty koncentrací modelu a experimentu jsou v příloze v Tab. 9.

V následujícím grafu (Obr. 14) byly porovnány koncentrace Zn ve výstupním roztoku u modelu čtyřstupňové filtrace a čtyřstupňové dekantace při vstupním objemu promývací vody 50 ml.



**Obr. 14: Porovnání koncentrace modelu filtrace a dekantace**

Z grafu (Obr. 14) můžeme vyčíst, že u modelu filtrace dojde k ustálení rovnováhy (v 11. cyklu) dříve než u modelu dekantace (v 19. cyklu). Také je patrné, že účinnost dekantace je nižší (93%) než u filtrace (99%). Všechny hodnoty jsou zapsány v příloze v Tab. 10.

## 6. Závěr

Cílem práce byla separace zinku z železitých kalů metodou protiproudé filtrace a dekantace. Hlavní tři aspekty, které zde stojí proti sobě, jsou: účinnost separace zinku, získání koncentrovaného roztoku  $\text{ZnCl}_2$ , časová a ekonomická náročnost.

Účinnost separace lze pozitivně ovlivnit zvýšením množství promývací kapaliny, ale druhý důsledek je snižování koncentrace výstupního roztoku. U dekantace je dále možno zvýšit účinnost dělení snížením množství zadržované kapaliny v sedimentu. Tento krok je však limitován sedimentačními vlastnostmi kalu, kde konečný objem sedimentu, a tím i zadrž kapaliny, je poměrně vysoký a doba dosažení minimálního objemu sedimentu je vzhledem k rychlosti sedimentace velmi dlouhá. Dobu sedimentace je možné zkrátit zvýšením objemu kapaliny při najížděcím procesu. Zvýší se tím celkový objem náplně sedimentačních nádob a pro odebrání potřebného množství kapaliny není třeba nechat sediment usadit na hodnotu blízkou konečnému objemu sedimentu, kde se rychlost sedimentace blíží nule a čas tak rychle narůstá. Důsledkem je ale také mírné snížení účinnosti dělení a koncentrace na výstupu, zvýšení objemu filtrátu v posledním kroku a nutnost většího objemu sedimentačních nádob. Zvyšování počtu stupňů má pozitivní vliv na účinnost separace i koncentraci výstupního roztoku. To se ovšem vyplatí jen do určitého počtu stupňů, jelikož je zvyšování limitováno pořizovacími náklady a prostorovou náročností a u více jak osmistupňové dekantace jsou rozdíly v účinnosti minimální. Experimentální výsledky účinnosti separace při objemu vstupní vody 25 ml byly 66%, přičemž u modelové dekantace je účinnost v tomto cyklu 77% a po ustálení rovnováhy (42. cyklus) se dosáhlo maximální účinnosti 81%. Při použití objemu promývací vody 50 ml, vzroste účinnost modelu v rovnováze (31. cyklus) na 94 %.

U filtrace je rychlost určujícím krokem poslední stupeň, což může mít za následek to, že první stupně mohou vyschnout a tím se sníží účinnost, proto by neměla být zaváděna více jak čtyřstupňová filtrace, jelikož doba promytí s počtem stupňů exponenciálně roste. Tento problém je možné vyřešit použitím tlakové filtrace, tím se ovšem opět zvyšují náklady na zavedení metody. Pozitivní je ten fakt, že účinnost separace je poměrně vysoká a pro její dosažení není nutné použít tolik cyklů jako u dekantace. Účinnost filtrace byla 99% jak u modelu, tak u experimentu při objemu vstupní vody 50 ml.

Jak je patrné z předchozích řádků, je zde spousta možností jak metodu pro separaci zinku z železitých kalů uspořádat, proto je důležité zvolit si minima a maxima, podle kterých bude rozhodováno. Patří sem například minimální hodnota koncentrace zinku ve výstupním roztoku tak, aby byl dále ekonomicky zpracovatelný (minimální náklady na výrobu pevného  $\text{ZnCl}_2$ ), maximální přípustné množství zinku v železitém kalu, aby se mohl dále využít v jiných technologiích. Od těchto hodnot se pak odvíjí stanovení množství promývací vody, počet nutných stupňů aj.

## 7. Přílohy

### 7.1. Tabulky

Tab. 5: Vliv koncentrace HCl na změnu pH

Vzorek	m kalu	V HCl 0,122M	V celkový	c HCl	pH	cH <sup>+</sup> .10 <sup>-6</sup>
	g	ml	ml	mol.dm <sup>-3</sup>		mol.dm <sup>-3</sup>
1	1	1	25	0,005	5,71	1,95
2	1	4	25	0,020	5,54	2,88
3	1	6	25	0,029	5,43	3,72
4	1	8	25	0,039	5,38	4,17
5	1	10	25	0,049	5,26	5,5
6	1	11	25	0,054	5,14	7,24
7	1	12	25	0,059	5,08	8,32
8	1	13	25	0,063	5,00	10
9	1	16	25	0,078	4,57	26,9
10	1	20	25	0,098	3,74	182
11	1	25	25	0,122	3,54	288

Tab. 6: Sedimentace

t (min)	h (mm)	v (mm.min <sup>-1</sup> )
0	232,87	---
6,17	230,09	0,451
13,25	228,23	0,262
17,75	226,38	0,412
20,12	218,96	3,136
24,62	204,11	3,299
26,33	198,54	3,243
27,60	194,83	2,930
29,53	189,27	2,880
30,80	185,56	2,930
32,13	181,84	2,783
34,37	176,28	2,492
36,75	170,71	2,336
38,40	167	2,249
41,60	167,43	1,740
43,80	157,72	1,687
48,20	152,16	1,265
51,50	148,44	1,125
55,17	144,73	1,012
57,92	142,87	0,675
63,33	139,17	0,685
75,83	131,74	0,594
80,13	129,89	0,432
113	118,76	0,339
144	111,33	0,239
202	102,06	0,160
245	97,42	0,108



Tab. 7: Rychlost filtrace

Promytí	Voda			Roztok		
	t	V	v	t	V	v
---	hod	ml	ml.h <sup>-1</sup>	hod	ml	ml.h <sup>-1</sup>
1	1,33	57	42,75	1,53	57	37,17
2	1,95	48	24,62	1,83	57	31,09
3	2,97	52	17,53	2,1	47	22,38
4	4,1	45	10,98	2,5	52	20,8

Tab. 8: Porovnání koncentrace Zn ve výstupním roztoku u dekantace (25ml)

Cyklus	c Zn (model)	c Zn (experiment)
---	g.dm <sup>-3</sup>	g.dm <sup>-3</sup>
3	40,4	32,94
5	45,9	32,87
7	50	41,35
9	53	46,84
11	55,4	46,96
13	57,2	50,24
15	58,6	49,75
17	59,7	49,9

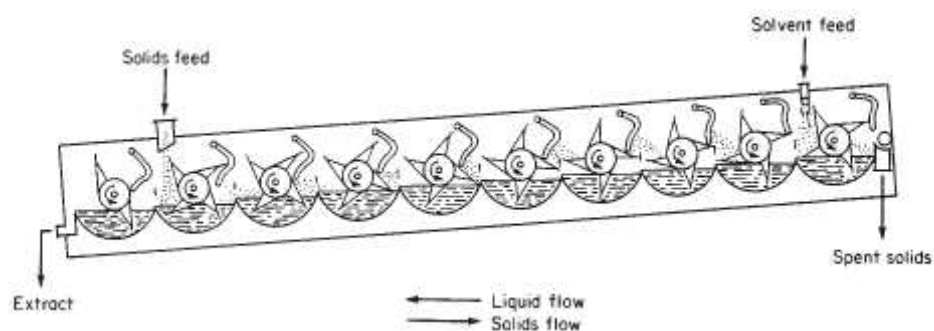
Tab. 9: Porovnání koncentrace Zn ve výstupním roztoku u filtrace (50ml)

Cyklus	c Zn (model)	c Zn (experiment)
---	g.dm <sup>-3</sup>	g.dm <sup>-3</sup>
5	43,98	42,77
7	44,37	43,63
9	44,55	44,44
11	44,63	44,53
13	44,68	44,60
15	44,7	44,70

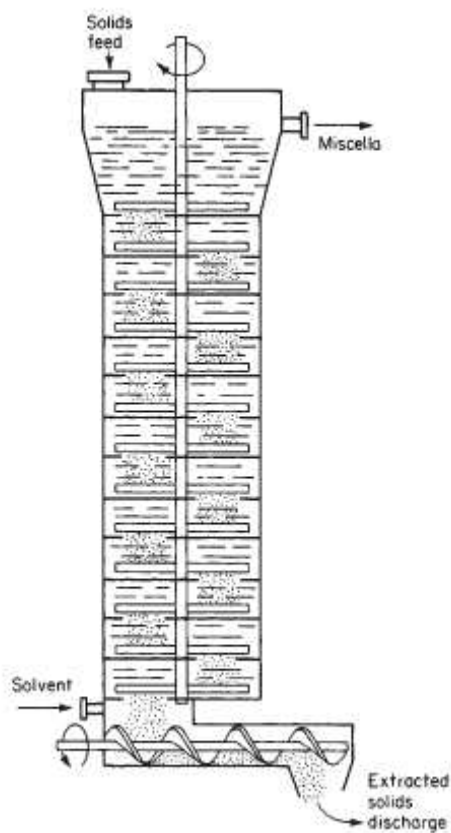
Tab. 10: Srovnání koncentrace Zn ve výstupním roztoku u modelů dekantace a filtrace (50ml)

Koncentrace Zn (g.dm <sup>-3</sup> )		
Cyklus	Dekantace	Filtrace
1	23,83	40,65
3	30,68	43,07
5	34,28	43,98
7	36,66	44,37
9	38,33	44,55
11	39,5	44,63
13	40,33	44,68
15	40,91	44,70
17	41,33	44,71
19	41,62	44,72

## 7.2. Obrázky



Obr. 15: Příklad horizontálního vyluhování – Kennedyův extraktor



Obr. 16: Příklad vertikálního vyluhování – Bonottoův extraktor

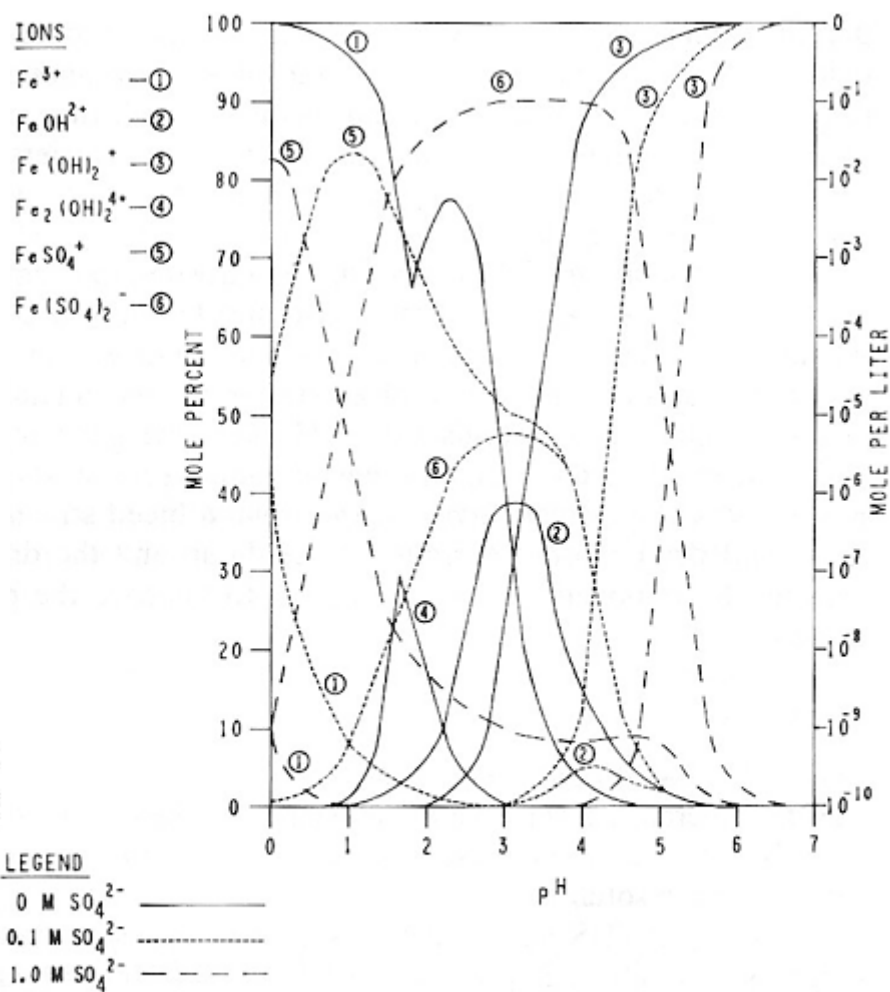
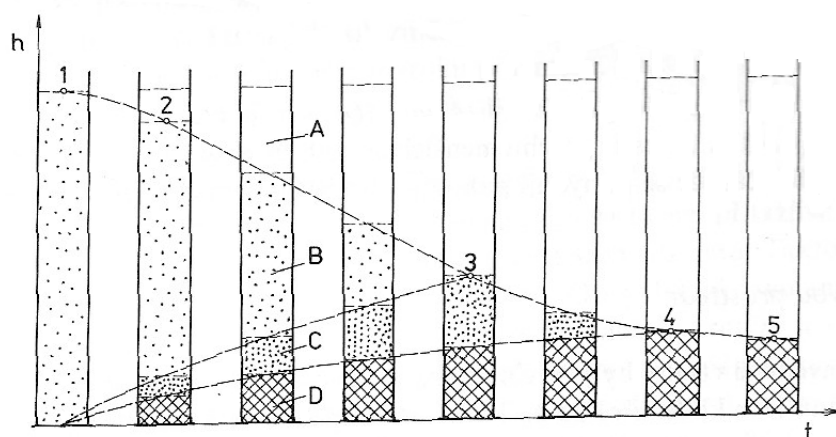


Fig. 4 — pH vs. mol% of various ionic species present in solution for initial concentrations of 0.1M Fe(III) and 0, 0.1, and 1.0M sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Obr. 17: pH vs. mol% různých druhů iontů vyskytujících se v roztoku pro počáteční koncentraci 0,1M  $\text{Fe}^{3+}$  a 0; 0,1; a 1M  $\text{SO}_4^{2-}$  [15]



Obr. 18: Průběh usazování koncentrovaných suspenzí jemných částic [14]

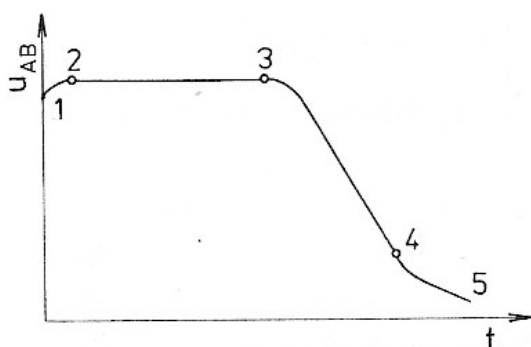
A – čistá kapalina

B – usazující se suspenze s konstantní koncentrací přibližně rovnou počáteční koncentrací suspenze

C – vrstva vysokokoncentrované suspenze s proměnlivou koncentrací

D – vrstva usazeniny

Oblast 1 – 2 znázorňuje zpočátku pomalý pohyb rozhraní způsobený zpětným prouděním kapaliny vytlačované většími částicemi, které se rychle vzdalují od rozhraní. Po určitém čase se rozhraní začne pohybovat konstantní rychlostí, oblast 2 – 3. V bodě 3 se toto rozhraní setká s rozhraním vysokokoncentrované vrstvy suspenze a pohyb rozhraní se začne zpomalovat. Úsek 4 – 5 znázorňuje nejpomalejší část procesu – slehávání usazeniny.



Obr. 19: Závislost rychlosti pohybu rozhraní mezi čistou kapalinou a suspenzí na době usazování [14]



Obr. 20: Vliv způsobu přípravy suspenze na objem sedimentu



Obr. 21: Promývání filtračního koláče vodou a roztokem  $\text{ZnCl}_2$

## 8. Literatura

- [1] Zinkovna [online]. cit. 15.3. 2011. Dostupný z WWW: <http://www.zinkovna.cz/>
- [2] Bochemie [online]. cit. 17.3. 2011. Dostupný z WWW: <http://www.bochemie.cz/>
- [3] Roční zpráva Bochemie: Výzkum technologie zpracování Zn-Fe kalů z výroby chloridu zinečnatého, FR-TI1/246, 2009
- [4] Wikipedia [online]. 2011 [cit. 17.3]. Dostupný z WWW: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Chlorid\\_zine%C4%8Dnat%C3%BD](http://cs.wikipedia.org/wiki/Chlorid_zine%C4%8Dnat%C3%BD)
- [5] Tondach [online]. 2009 [cit. 2007-11-20]. Dostupný z WWW: [http://www.tondach.cz/pdf/Napsali\\_o\\_nas/strechy03\\_06-48-49.pdf](http://www.tondach.cz/pdf/Napsali_o_nas/strechy03_06-48-49.pdf).
- [6] LUXOVÁ, J., et al. Syntéza oxidických antikoročních pigmentů. CHEMagazín. 2002, roč. 12, č. 2, s. 8-9
- [7] ISMAEL, M.R.C., CARVALHO, J.M.R.: Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. Minerals engineering 16 (2003), s. 31-39
- [8] DAVEY, P.T., SCOTT, T.R.: Formation of  $\beta$  – FeOOH and  $\alpha$  – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Goethite process. Transaction of the Institution of Mining and Metalurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive metallurgy 84 (1975), C83 – C86.
- [9] DAVEY, P.T., SCOTT, T.R.: Removal of iron from leach liquors by the „Goethite“ process. Hydrometallurgy 2 (1976), s. 25-33.
- [10] ROMEO, M., RINCÓN, J.M.: Microstructural characterization of a goethite waste from zinc hydrometallurgical process. Materials letters 31 (1997), s. 67-73
- [11] LANGOVÁ, Š. Využití acidobazických vlastností oxidových soustav v taveninách a vodných roztocích. Habilitační práce 2008, 25 – 29 s.
- [12] BHAPPU, R. B., a kol. Theoretical and practical studies on dump leaching, Trans. Soc. Min. Engrs. 1969, AIME, 244, 307-315 s.
- [13] PERRY, R. H., GREEN, D. W. Perry's chemical engineers' handbook. The McGraw-Hill Companies, Inc., 1999. 1686-1702 s. [online]
- [14] NOVÁK, V., RIEGER, F., VAVRO, K. Hydraulické pochody v chemickém a potravinářském průmyslu. SNTL Praha, 1989. 195 – 198 s., ISBN 80-03-00144-7
- [15] DUTRIZAC, J. E., MONHEMIUS, A. J., Iron control in hydrometallurgy. Ellis Horwood Limited 1986. 193 s., ISBN-0-7458-0010-6

## Použité symboly

EZ	Proces navržený firmou Vieille Montagne
VM	Kontinuální proces firmy Electrolytic Company of Australasia
O	objem kapaliny ve vrchním proudu dekantace na jednotku hmotnosti pevné fáze ve spodním proudu
U	objem kapaliny ve spodním proudu dekantace na jednotku hmotnosti pevné látky ve spodním proudu
N	je počet stupňů dekantace
O'	objem vrchního proudu ze zahušťovače po prvním stupni, kde vstupuje suchá pevná fáze
V	objem filtrátu
$\Theta$	čas filtrace
A	filtrační plocha
P	tlak v celém systému filtrace
w	hmotnost pevného koláče na jednotku objemu filtrátu
$\mu$	viskozita filtrátu
$\alpha$	specifický odpor koláče
r	odpor filtrační tkaniny a drenážního systému
$K_p$ , $K_p'$ a C jsou konstanty pro použité podmínky filtrace	
$c_e$	koncentrace zinku ve výstupním roztoku
$c_{kal}$	koncentrace zinku v připravené suspenzi
$V_{kal}$	objem připravené suspenze
$c_r$	koncentrace zinku ve vstupním roztoku
$V_r$	objem vstupního roztoku

## Seznam obrázků

<b>Obr. 1</b> Výroba $\text{ZnCl}_2$ ve firmě Bochemie a.s.	15
<b>Obr. 2:</b> Rotocelův extraktor	22
<b>Obr. 3:</b> Protiproudé loužení čtyřstupňovou filtrací	26
<b>Obr. 4:</b> Protiproudé loužení čtyřstupňovou dekantací	26
<b>Obr. 5:</b> Vliv koncentrace $\text{HCl}$ na změnu pH	29
<b>Obr. 6:</b> Průběh usazování železitého kalu	30
<b>Obr. 7:</b> Závislost rychlosti pohybu rozhraní na době usazování	31
<b>Obr. 8:</b> Doba filtrace v závislosti na četnosti promytí	32
<b>Obr. 9:</b> Závislost rychlosti filtrace na počtu promytí	33
<b>Obr. 10:</b> Závislost koncentrace výstupního roztoku $\text{ZnCl}_2$ na počtu dekantacích cyklů	34
<b>Obr. 11:</b> Vliv objemu vstupní vody na účinnost separace	34
<b>Obr. 12:</b> Vliv objemu vstupní vody na výstupní koncentraci $\text{Zn}$	35
<b>Obr. 13:</b> Závislost koncentrace výstupního roztoku $\text{ZnCl}_2$ na počtu filtračních cyklů	36
<b>Obr. 14:</b> Porovnání koncentrace modelu filtrace a dekantace	37
<b>Obr. 17:</b> pH vs. mol% různých druhů iontů vyskytujících se v roztoku pro počáteční koncentraci 0,1M $\text{Fe}^{3+}$ a 0; 0,1; a 1M $\text{SO}_4^{2-}$ [15]	42
<b>Obr. 18:</b> Průběh usazování koncentrovaných suspenzí jemných částic [14]	43
<b>Obr. 19:</b> Závislost rychlosti pohybu rozhraní mezi čistou kapalinou a suspenzí na době usazování [14]	43
<b>Obr. 20:</b> Vliv způsobu přípravy suspenze na objem sedimentu	44
<b>Obr. 21:</b> Promývání filtračního koláče vodou a roztokem $\text{ZnCl}_2$	44

## Seznam tabulek

<b>Tab. 1:</b> Složení odpadní odzinkovací lázně [3]	16
<b>Tab. 2:</b> Mineralogické složení železitých kalů	26
<b>Tab. 3:</b> Obsah Zn a Fe v kalu	26
<b>Tab. 4:</b> Vliv způsobu přípravy suspenze na objem sedimentu	31
<b>Tab. 5:</b> Vliv koncentrace HCl na změnu pH	40
<b>Tab. 6:</b> Sedimentace	40
<b>Tab. 7:</b> Rychlost filtrace	41
<b>Tab. 8:</b> Porovnání koncentrace Zn ve výstupním roztoku u dekantace (25ml)	41
<b>Tab. 9:</b> Porovnání koncentrace Zn ve výstupním roztoku u filtrace (50ml)	41
<b>Tab. 10:</b> Srovnání koncentrace Zn ve výstupním roztoku u modelů dekantace a filtrace (50ml)	41